

Rec'd PCT/PTO 07 MAR 2005

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 01 SEP 2003

WIPO PCT

**10/527178**

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

102 41 481.5

**Anmeldetag:**

07. September 2002

**Anmelder/Inhaber:**

Celanese Emulsions GmbH, Kronberg im Taunus/DE

Erstanmelder: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zum Herstellen von wässrigen Polymerdispersionen mit sehr niedrigen Restmonomergehalten und deren Verwendung

**IPC:**

C 08 F, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 11. Juli 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Agurks*

## Beschreibung

- 5 Verfahren zum Herstellen von wässrigen Polymerdispersionen mit sehr niedrigen Restmonomergehalten und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch chemische Nachbehandlung.

10

- Wässrige Polymerdispersionen enthalten nach ihrer Herstellung durch radikalische Emulsionspolymerisation oder Copolymerisation neben einem Polymer-Feststoffanteil von 30 bis 75 Gew.-% auf Grund der unvollständigen Polymerisation der eingesetzten Monomeren in der radikalischen Hauptpolymerisation, die meist bis zu einem Monomerenumsatz von 95 und bevorzugt von 98 bis 99 Gew.-% geführt wird, noch einen unerwünschten Anteil an nicht polymerisierten freien Monomeren ("Restmonomere") und ggf. weiterer flüchtiger nicht-wässriger Bestandteile. Aus ökologischen Gründen fordert der Markt bei Klebstoff-, Anstrich- und Baustoffprodukten, bei gleichen Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften solche wässrige Polymersysteme bereitzustellen, die einen möglichst niedrigen Gehalt an Restmonomeren, der zum Gesamt-VOC-Gehalt der Dispersion beiträgt (VOC = volatile organic compounds), enthalten.

15

- Bei physikalischen Methoden, wie zum Beispiel dem sogenannten „Strippen“, bei dem gasförmiger Stickstoff durch die Dispersion hindurchgeleitet wird, oder z.B. der Wasserdampfdestillation, besteht die Gefahr der Koagulat- und Belagsbildung. Außerdem sind diese Methoden oft mit einem hohen Zeitaufwand und Kosten verbunden und damit unwirtschaftlich. Zudem sind speziell höher viskose Dispersionen bekanntermaßen sehr schwierig physikalisch zu entmonomerisieren.

20

Neben physikalischen Methoden stehen unterschiedliche chemische Methoden zur Absenkung von Restmonomergehalten wässriger Polymerdispersionen zur Verfügung. Diese umfassen häufig eine der eigentlichen Emulsionspolymerisation nachgeschalteten Stufe mittels spezieller Redox-Initiatorsysteme. Ein dem

30

Fachmann bekannter Nachteil ist der speziell bei hochviskosen Dispersionen ein mit der chemischen Entmonomerisierung einhergehender Abbau der Viskosität, der vielfach unerwünscht ist.

- 5 Systeme zur chemischen Entmonomerisierung finden sich in der Patentliteratur.

So offenbart beispielsweise die DE-A 198 39 199 die Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch Nachbehandeln mit einem Hydroperoxid und/oder einer Wasserstoffperoxid freisetzenden Verbindung, einem Aldehyd  $R^2CHO$  (z.B. Acetaldehyd) in Kombination mit einem anorganischen Dithionit (z.B. Natriumdithionit) sowie katalytischen Mengen eines mehrwertigen Matallions, z.B. Salze von  $Fe^{2+}$ . Im Redoxsystem wird bevorzugt Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel eingesetzt, aber auch Kaliumperoxid, Natriumperoxid, sowie weitere in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid bildende Vorstufen. Erwähnt ist  
15 auch die Verwendung organischer Hydroperoxide.

Die DE-A 199 42 776 der gleichen Anmelderin beschreibt ein Verfahren der Verminderung des Restmonomerengehaltes in wässrigen Dispersionen durch Nachbehandeln mit einem Hydroperoxid bzw. einer Wasserstoffperoxid freisetzenden Verbindung und einer Carbonylverbindung ( $R^2(C=O)R^3$  mit  $R^2 = H$ , Alkyl u.a. und  $R^3 = -CO_2M$ ,  $SO_3M$  u.a.) in Kombination mit einem anorganischen Dithionit sowie katalytischen Mengen eines mehrwertigen Matallions, z.B. Salze von  $Fe^{2+}$ .  
20

25 In der DE-A 197 43 759 wird die Herstellung und Verwendung einer neuen Klasse von Sulfinsäurederivaten vorgestellt. Sie besitzen die folgende Struktur:  
 $MO-SO-CR^1R^2R^3$  mit  $M = Na, K, NH_4, Mg, Ca, Zn$ ,  $R^1 = OH, NH_2$ ,  $R^2 = COOM, COOR, CONR_2$ ,  $R^3 = H, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl$ . Beansprucht wird die Verwendung der Sulfinsäurederivate als Co-Katalysator bei der  
30 Emulsionspolymerisation. Ziel dieser Verwendung ist es, Sulfinsäurederivate zur Verfügung zu stellen, deren chemische Eigenschaften möglichst ähnlich denen der Formaldehydsulfoxylate sind, die aber während und nach der Anwendung kein Formaldehyd abspalten. Aus dieser Schrift sind keine Hinweise zu entnehmen, dass

mit den erfindungsgemäßen Reduktionsmitteln sehr niedrige Restmonomergehalte beim Einsatz in einer Redox-Nachbehandlung zu erwarten sind.

In Research Disclosure 1983/November 2000 (439062) werden Sulfinsäurederivate für die Emulsionspolymerisation und speziell zur Nachbehandlung zur Reduzierung der Restmonomergehalte vorgestellt. Diese Reduktionsmittel werden zur Bereitstellung formaldehydfreier und verfärbungsarmer Dispersionen vorgeschlagen. Sie besitzen die folgende Struktur:  $\text{MO-SO-CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  mit  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$ ,  $\text{R}^1 = \text{OH}, \text{NH}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{COOM}, \text{COOR}, \text{CONR}_2$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Alkenyl}, \text{Cycloalkyl}, \text{Aryl}$ . Als Oxidationskomponenten werden Wasserstoffperoxid, Persulfat, t-Butylhydroperoxid oder Di-t-butylperoxid oder Kombinationen davon empfohlen. Zusätzlich wird ein Metallsalz (Fe u.a.) als Katalysator eingesetzt. Perester, Perketale und Percarbonate werden nicht erwähnt.

EP-A-1 201 685 beschreibt den Einsatz eines Redoxinitiatorsystems zur Herstellung von Dispersionen mit niedrigem Formaldehydgehalt enthaltend Copolymere aus Vinylacetat und N-Methylolacrylamid. Als Reduktionsmittel werden Verbindungen der Struktur  $\text{MO(SO)-CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  mit  $\text{M} = \text{H}, \text{NH}_4$ , einwertiges Metallion,  $\text{R}^1 = \text{OH}$  oder  $\text{NR}^4\text{R}^5$ , mit  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  jeweils H oder  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Alkenyl}, \text{Cycloalkyl}, \text{Aryl}$ ,  $\text{R}^3 = \text{CO}_2\text{M}$ . Hinweise auf niedrige Restmonomergehalte bei Verwendung der erfindungsgemäßen Reduktionsmittel beim Einsatz in einer Redox-Nachbehandlung werden nicht gegeben.

EP-A-1 199 315 beschreibt den Einsatz eines Redoxsystems für die Herstellung und Nachbehandlung von Polymerdispersionen aus einem Gemisch aus einer wasserlöslichen und einer wasserunlöslichen Oxidationskomponente und einer Sulfinsäure, bzw. deren Salz. Die Beispiele lehren, dass die alleinige Verwendung eines wasserunlöslichen Oxidationsmittels in Kombination mit dem Sulfinsäurederivat (Comp. Ex. B) zu schlechteren Restmonomer- und VOC-Gehalten führt.

EP-A-1 199 316 beschreibt den Einsatz eines nicht Formaldehyd-bildenden Radikalredoxinitiatorsystems für die Herstellung und Nachbehandlung von Polymerdispersionen, das t-Alkylhydroperoxid, t-Alkylperoxid oder t-Alkylperester

beinhaltet, wobei die t-Alkylgruppe mindestens 5 C-Atome besitzt, und einer „nichtformaldehydfreisetzenden“ Reduktionskomponente, wie Isoascorbinsäure, Natriummetabisulfit, Natriumbisulfit, Natriumdithionit sowie Natrium-2-hydroxy-2-sulfinatoessigsäure. Der vorteilhafte Effekt hinsichtlich des Formaldehydgehaltes ergibt sich aus der Verwendung von t-Alkylperestern als Oxidationsmittel, die t-Amyl- anstatt t-Butylgruppen als Alkylgruppe enthalten.

Vorteilhafte Effekte bzgl. der besonderen Effizienz der Restmonomerreduktion mit den erwähnten Kombinationen an Oxidations- und Reduktionskomponenten werden nicht offenbart. Zusätzlich sind die Rohstoffkosten für t-Amyl-Gruppen enthaltende Oxidationsmittel deutlich höher als die der korrespondierenden t-Butyl-Verbindungen.

Die WO 00/22003 beschreibt einen Prozess zur Emulsionspolymerisation, bei dem ein Polymerisationsinitiator, bei dem es sich nicht um ein Hydroperoxid handelt, mit einem Reduktionsmittel zusammengebracht wird, um in einem „initial cold start-temperature“-Verfahren eine Verkürzung der Prozessdauer zu erreichen. Zum Einsatz kommen Reduktionsmitteln wie Natriumformaldehydsulfoxylat, Ascorbinsäure, Natriumbisulfit, Natriummetabisulfit und Natriumdithionit. Darüber hinaus werden als Reduktionskomponenten auch Zucker und Aldehyde wie Glutaraldehyd empfohlen. Das besonders bevorzugte Reduktionsmittel ist Natriumformaldehydsulfoxylat. Es finden sich weder Hinweise hinsichtlich der Formaldehyd-Freiheit, der Verfärbungstendenz (Verwendung durch Ascorbinsäure) noch einer besonderen Effizienz der Restmonomerreduktion mit den erwähnten Kombinationen an Oxidations- und Reduktionskomponenten. Bei diesem Verfahren handelt es sich aber nicht um die Nachbehandlung einer fertigen Polymerdispersion, sondern um den Einsatz des Redoxsystems als Initiator zum Start der Emulsionspolymerisation.

US-A-5,886,140 beschreibt ein Verfahren zur Verminderung des Restmonomergehaltes in wässrigen Dispersionen durch chemische Nachbehandlung mit einem Redoxsystem, wobei als Reduktionsmittel Komplexe aus Zinksulfoxylat und Formol (Formalin), reduzierende Zucker oder deren Säurederivate und C<sub>5</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren zum Einsatz kommen. Als Oxidationskomponente werden

Hydroperoxide, Peroxide, Peroxidcarbonate oder Peroxyester sowie ausgewählte Mischungen dieser Komponenten mit anorganischen Persulfaten eingesetzt. Die Verwendung formaldehydfreier Sulfinssäurederivate als Reduktionsmittel wird nicht erwähnt.

5

Keine der zitierten Druckschriften gibt Hinweise darauf, dass mit den dort beschriebenen Redoxsystemen vergilbungsarme Dispersionen in Kombination mit besonders niedrigen Restmonomergehalten durch Redoxmittel erreichbar sind, die zu keinem zusätzlichen Eintrag von Formaldehyd in die Dispersion führen. Vor allem finden sich keine Hinweise hinsichtlich einer Eignung der beschriebenen Redoxsysteme zur Entmonomerisierung höherviskoser Dispersionen.

10

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein neues und wirksames Verfahren zur besonders effizienten Verminderung der

15

Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen bereitzustellen, wobei die damit verbundenen, bekannten Nachteile wie die Vergilbung, den Formaldehydeintrag durch die Nachbehandlung und die Bildung von Koagulat auf ein Minimum reduziert werden sollen. Außerdem soll die Erfindung leicht technisch nutzbar sein und auch bei höherviskosen Dispersionen ohne gravierenden

20

Viskositätsabfall anwendbar sein.

Überraschend wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren zur Verminderung der Menge an Restmonomeren in wässrigen

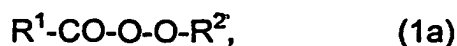
25

Polymerdispersionen, bei dem man eine Nachbehandlung der Restmonomere enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen unter Zugabe eines Redoxsystems durchführt, das

a) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Monomeren mindestens eines Oxidationsmittels auf Basis eines organischen Peroxides aus der Klasse der

30

a1) Perester, gekennzeichnet durch die Struktur



worin  $R^1, R^2 = \text{Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, } R^3\text{CO, } R^3\text{OCO}$  mit  $R^3 = \text{Alkyl, Aralkyl, Aryl}$  und deren substituierte Varianten bedeuten und/oder

a2) Percarbonate, gekennzeichnet durch die Struktur

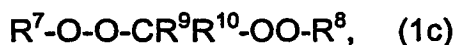
5



worin  $R^4, R^5 = \text{Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, } R^6\text{CO, } R^6\text{OCO}$  mit  $R^6 = \text{Alkyl, Aralkyl, Aryl}$  und deren substituierte Varianten bedeuten, wobei die Reste  $R^4, R^5, R^6$  wiederum selbst

10 Percarbonate enthalten können, und/oder

a3) Perketale, mit folgender Struktur:



15

worin  $R^9, R^{10} = \text{H oder Alkyl}$  und  $R^7, R^8 = \text{Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, } R^{11}\text{CO, } R^{11}\text{OCO}$  mit  $R^{11} = \text{Alkyl, Aralkyl, Aryl}$  und deren substituierte Varianten bedeuten,

wobei für alle Komponenten a1), a2), a3) gilt:

20 Alkyl steht für gradkettige oder verzweigte Alkylgruppen, die vorzugsweise 1 bis 22, insbesondere 1 bis 18, C-Atome aufweisen und deren substituierte Varianten.

Entsprechendes gilt für die Alkylgruppen in O-Alkyl.

Cycloalkyl steht insbesondere für  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$  und deren substituierte Varianten.

Aryl (auch in Aralkyl) steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl und deren

25 substituierte Varianten

sowie

b) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller zur Herstellung  
30 der Polymerdispersion verwendeten Monomeren mindestens eines  
Reduktionsmittels aus der Gruppe der Sulfinsäuren oder deren Salzen mit der  
Struktur



mit  $M = H, NH_4$ , ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen Ia, IIa, IIb, IVa oder VIIIb des Periodensystems,

mit  $R^{12} = OH, NR^{15}R^{16}$  mit  $R^{15}, R^{16} = H$  oder  $C_1-C_6$ -Alkyl,

mit  $R^{13} = H, \text{Alkyl-}, \text{Alkenyl-}, \text{Cycloalkyl-}$  oder Arylgruppe, wobei diese Gruppe 1, 2

5 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter  $C_1-C_6$ -Alkyl, OH, O- $C_1-C_6$ -Alkyl, Halogen und  $CF_3$ ,

mit  $R^{14} = COOM, SO_3M, COR^{15}, CONR^{15}R^{16}, COOR^{15}$ , wobei M,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen oder, wenn  $R^{13}$  für Aryl steht, dieses gegebenenfalls wie oben angegeben substituiert sein kann,  $R^{14}$  auch für H steht, und  
10 die Salze davon,

enthält.

Zusätzlich kann das Redoxsystem gegebenenfalls noch katalytische Mengen eines  
15 mehrwertigen Metallions enthalten, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann.

Das Oxidationsmittel des Redoxsystems für das erfindungsgemäße Verfahren soll in der Lage sein, Radikale zu bilden. Im Redoxsystem werden bevorzugt die

20 a1) Perester eingesetzt. Besonders bevorzugt wird t-Butylperbenzoat, t-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat und t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, ganz besonders bevorzugt t-Butylperbenzoat als Oxidationsmittel eingesetzt, aber auch, Cumylperoxyneodecanoat, 1,1,3,3-Tetramethylbutylperoxyneodecanoat,  
25 t-Butylperoxyneodecanoat, 1,1,3,3-Tetramethylbutylperoxypivalat, t-Butylperoxyneoheptanoat, t-Amylperoxypivalat, t-Butylperoxypivalat, 1,1,3,3-Tetramethylbutylperoxy-2-ethylhexanoat, t-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, t-Butylperoxydiethylacetat, t-Butylperoxyisobutytrat, t-Butylperoxyacetat, t-Amylperoxybenzoat, oder die

30 a2) Percarbonate 1-(2-Ethylhexanoylperoxy)-1,3-dimethylbutylperoxypivalat, Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, t-Amylperoxy 2-ethylhexylcarbonat, t-Butylperoxy isopropyl carbonat, t-Butylperoxy 2-ethylhexyl carbonat oder die



a3) Perketale 1,1-Di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,2-Di(4,4-di(tert-butylperoxy)cyclohexyl)propan, 1,1-Di(tert-butylperoxy)cyclohexan, 2,2-Di(tert-butylperoxy)butan, 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan können verwendet werden.

5

Es ist jedoch auch möglich, Gemische verschiedener Oxidationsmittel einzusetzen. Im Rahmen der betrieblichen Praxis ist es selbstverständlich möglich, die hydrophoben Peroxidkomponenten aus Gründen der Verfahrenssicherheit in Form einer wässrigen Emulsion, die mit oberflächenaktiven Substanzen bzw. polymeren Stabilisatoren stabilisiert ist, einzusetzen.

10

Die Menge an zugesetztem Oxidationsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 0,005 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,02 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,02 bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren.

15

Das Reduktionsmittel des Redoxsystems für das erfindungsgemäße Verfahren ist unter b) beschrieben. Im Rahmen der Beschreibung und der Ansprüche der vorliegenden Anmeldung besitzen die nachfolgend aufgeführten Ausdrücke bzgl. der Reste für die Reduktionsmittelkomponente (2) folgende Bedeutungen:

20

Alkyl steht für gradkettige oder verzweigte Alkylgruppen, die vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, C-Atome aufweisen. Beispiele für Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl etc.. Entsprechendes gilt für die Alkylgruppen in O-Alkyl.

25

Alkenyl steht für gradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen, die vorzugsweise 3 bis 8 C-Atome, insbesondere 3 bis 6 C-Atome aufweisen. Eine bevorzugte Alkenylgruppe z.B. ist die Allylgruppe.

30

Cycloalkyl steht insbesondere für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, wobei Cyclopentyl und Cyclohexyl besonders bevorzugt sind.

Aryl (auch in Aralkyl) steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl. Wenn der Arylrest für eine Phenylgruppe steht und substituiert ist, so weist er vorzugsweise zwei Substituenten auf. Diese sind insbesondere in 2- und/oder 4-Stellung vorhanden.

5

Halogen steht für F, Cl, Br und I, vorzugsweise für Cl und Br.

M steht vorzugsweise für ein Ammonium-, Alkalimetall- oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions.

10

Geeignete Alkalimetallionen sind insbesondere Natrium- und Kaliumionen, geeignete Erdalkalimetallionen sind vor allem Magnesium- und Calciumionen.

$R^{12}$  steht vorzugsweise für eine Hydroxy- oder Aminogruppe.

$R^{13}$  steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Arylgruppe, die wie oben substituiert sein kann. Vorzugsweise weist sie einen oder zwei Hydroxy- und/oder Alkoxysubstituenten auf.

$R^{14}$  steht vorzugsweise entweder für COOM oder COOR<sup>15</sup> (M und R<sup>15</sup> besitzen die oben angegebenen Bedeutungen) oder, wenn  $R^{13}$  für Aryl steht, das wie oben angegeben substituiert sein kann, auch für ein Wasserstoffatom.

20

Eine bevorzugte Ausführungsform sind Verbindungen der Formel (2), worin M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht;

$R^{12}$  für eine Hydroxy- oder Aminogruppe steht;

25  $R^{13}$  für H oder Alkyl steht; und

$R^{14}$  für COOM oder COOR<sup>15</sup> steht, wobei M für H, ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetallions steht und  $R^{15}$  für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht.

30 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Verbindungen der Formel (2), worin M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht;

$R^{12}$  für eine Hydroxy- oder Aminogruppe steht;

$R^{13}$  für gegebenenfalls wie oben angegeben substituiertes Aryl, insbesondere für Hydroxyphenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyphenyl, steht; und

R<sup>14</sup> für ein Wasserstoffatom steht.

Beispiele für solche Verbindungen sind:

- 5 2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure oder deren Natriumsalz,  
4-Methoxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure oder deren Natriumsalz,  
2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure oder deren Dinatrium- oder Zinksalz und  
2-Hydroxy-2-Sulfinatopropionsäure oder deren Dinatriumsalz.
- 10 Die vorbeschriebenen Verbindungen können in Reinsubstanz oder in Form  
technischer Mischungen eingesetzt werden. Darunter fallen beispielsweise  
Mischungen aus oben genannten Sulfinsäurederivaten mit z.B. Natriumsulfit  
und/oder Sulfonsäurederivaten, die kein Formaldehyd abspalten können, wie  
®Brüggolit FF06 der Firma Brüggemann. Der Einsatz dieser Verbindungen ist  
15 besonders bevorzugt. ®Brüggolit FF06 entspricht 2-Hydroxy-2-  
sulfinatessigsäuredinatriumsalz bzw. eine Mischung aus 2-Hydroxy-2-  
sulfinatessigsäuredinatriumsalz mit Natriumsulfit und 2-Hydroxy-2-  
sulfonatessigsäuredinatriumsalz. Ein besonders geeignetes Mischungsverhältnis ist:  
2-Hydroxy-2-sulfinatessigsäuredinatriumsalz in einer Menge von 50 bis 60 Gew.-%,  
20 Natriumsulfit in einer Menge von 30 bis 35 Gew.-% und 2-Hydroxy-2-  
sulfonatessigsäuredinatriumsalz in einer Menge von 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf  
das Gesamtgewicht der Mischung. Es sind aber im Prinzip auch andere  
Mischungsverhältnisse möglich.
- 25 Die Menge an zugesetztem Reduktionsmittel liegt üblicherweise im Bereich von  
0,005 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,02 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von  
0,02 bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-%, insbesondere  
von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren. Auch  
höhere Mengen an Reduktionsmittel sind möglich, wirtschaftlich aber weniger  
30 sinnvoll.

Die für die Nachbehandlung gegebenenfalls eingesetzten und vorteilhaften  
Metallverbindungen sind üblicherweise vollständig im wässrigen Medium der  
Polymerdispersion löslich und deren metallische Komponente darüber hinaus in der

Lage, in mehreren Wertigkeitsstufen vorliegen zu können. Die gelösten Metallionen wirken katalytisch und unterstützen die Elektronenübertragungsreaktionen zwischen den eigentlich wirksamen Oxidations- und Reduktionsmitteln. Als gelöste Metallionen kommen prinzipiell Eisen-, Kupfer-, Mangan-, Vanadin-, Nickel-, Cobalt-, Titan-, Cer- oder Chromionen in Betracht. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische verschiedener, sich nicht störender Metallionen, wie beispielsweise das System  $\text{Fe}^{2/3+}/\text{VS0}_4^-$ , zu verwenden. Bevorzugt werden Eisenionen eingesetzt.

Die gelösten Metallionen werden gegebenenfalls in katalytischen Mengen, im Bereich von 1 bis 1000, bevorzugt von 5 bis 500 und besonders bevorzugt von 10 bis 120 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren, verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen, die durch radikalische Emulsionspolymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren erhältlich sind.

Als wenigstens eine monoethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomere kommen für das erfindungsgemäße Verfahren u.a. insbesondere in einfacher Weise radikalisch polymerisierbare Monomere in Betracht, wie beispielsweise

aromatische oder aliphatische  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte, gegebenenfalls halogen-substituierte Kohlenwasserstoffe (Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol, wobei Ethen und Styrol bevorzugt sind, oder

Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinyllaurat, Vinylstearat und Versaticsäurevinylester,

Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha$ , $\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis

12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -isobutyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-di-n-butylester, Nitrile  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril sowie

C<sub>4-8</sub>-konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten Monomere bilden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisatdispersionen in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der nach dem Verfahren der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation zu polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen (25°C, 1 atm) lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

Monomere, die unter den vorgenannten Bedingungen eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, sind beispielsweise  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon.

Im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisatdispersionen werden die vorgenannten, eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisenden Monomeren im Normalfall lediglich als modifizierende Monomere in Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, von weniger als 50 Gew.-%, in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% einpolymerisiert.

Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der wässrigen Polymerisatdispersionen erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkylolamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten

Carbonsäuren, unter denen das N-Methylolacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz besonders bevorzugt sind sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atomen aufweisen den Alkanolen. Daneben kommen auch zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere in Betracht. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl und Methacrylsäure bevorzugt sind.

Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylate sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat oder Triallylcyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure- $C_1$ - $C_9$ -Hydroxyalkylester, wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat bzw. -methacrylat. Außerdem können auch siliziumorganische Monomere der allgemeinen Formel  $RSi(CH_3)_{0-2}(OR^1)_{3-1}$ , wobei R die Bedeutung  $CH_2 = CR^2-(CH_2)_{0-1}$  oder  $CH_2 = CR^2CO_2-(CH_2)_{1-3}$  hat,  $R^1$  ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 3 bis 12 C-Atomen ist, der gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und  $R^2$  für H oder  $CH_3$  steht. Beispiele hierfür sind Vinylmethyl-dimethoxy-silan, Vinylmethyl-diethoxy-silan, Vinylmethyl-di-n-propoxy-silan, Vinylmethyl-di-iso-propoxy-silan, Vinylmethyl-di-n-butoxy-silan, Vinylmethyl-di-sec.-butoxy-silan, Vinylmethyl-di-tert.-butoxy-silan, Vinylmethyl-di-(2-methoxy-isopropoxy)-silan und Vinylmethyl-dioctyloxy-silan. Die vorgenannten Monomeren werden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisatdispersionen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, meist in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% einpolymerisiert.

Die Komponenten des für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten Redoxsystems werden zweckmäßigerweise zur Nachbehandlung der auf eine Temperatur im Bereich von ca. 20 bis 100°C, bevorzugt von 25 bis 90°C und besonders bevorzugt von 30 bis 85°C erhitzten Polymerdispersion, bevorzugt unter

5 Normaldruck, gegebenenfalls aber auch bei einem Druck von größer oder kleiner 1 bar (absolut), unter Rühren gleichzeitig oder nacheinander zugegeben. Die erfindungsgemäßen Komponenten des Redoxsystems können nach beendeter Polymerisation entweder dosiert, in Form einer oder mehrerer Portionen hinzugefügt werden. Die Zeit für die Dosierung, die Zugabe der Portion(en) und die Zeit zwischen

10 der/den Zugaben hängt von der chemischen Zusammensetzung der Dispersion, der Größe des Reaktionsansatzes, der Reaktorgeometrie sowie der Halbwertszeit des verwendeten Redoxsystems ab. Abhängig von der gestellten Aufgabe, kann die Zeitdauer der Zugabe des Redoxsystems wenige Sekunden bis mehrere Stunden betragen. Es hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, die Zeitdauer in

15 Vorversuchen zu ermitteln. Die Reihenfolge bei der Zugabe/Dosierung/portionsweisen Zugabe des Oxidations- und Reduktionsmittel wird zweckmäßigerweise in Vorversuchen ermittelt, wobei alle Kombination im erfindungsgemäßen Verfahren zulässig sind. In einer bevorzugten Ausführungsform wird zuerst das Oxidationsmittel zugesetzt und anschließend das Reduktionsmittel

20 hinzugegeben.

Die Dosierung kann von oben, unten oder von der Seite erfolgen. Besonders

25 bevorzugt wird mindestens eine Komponente entweder dosiert oder portionsweise hinzugegeben. Ganz besonders bevorzugt wird das Reduktionsmittel dosiert.

Die Metallsalzlösung kann an verschiedenen Zeitpunkten der Redoxnachbehandlung zugegeben werden. Bevorzugt ist die Ausführungsform, bei der das Reduktionsmittel das Metallsalz bereits enthält.

30 Die erfindungsgemäße Nachbehandlung wird üblicherweise bei einem pH-Wert im Bereich von kleiner/gleich 9 durchgeführt. Zur Einstellung des pH-Wertes der Polymerdispersion können prinzipiell Basen, wie beispielsweise Natronlauge, Ammoniakwasser oder Triethanolamin verwendet werden. Für die Nachbehandlung

der Polymerdispersion ist ein pH-Bereich von 2 bis 9 günstig, erfindungsgemäß bevorzugt ist ein pH-Wert im Bereich zwischen 3 und 9.

Vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren sind Dispersionen mit Viskositäten  
5 > 100 mPa·s, bevorzugt sind Dispersionen > 1000 mPa·s, besonders bevorzugt sind Dispersionen > 2000 mPa·s, ganz besonders bevorzugt sind Dispersionen > 5000 mPa·s ohne dass ein signifikanter Viskositätsabbau stattfindet.

Die Herstellung wässriger Polymerdispersionen ist vielfach vorbeschrieben und dem  
10 Fachmann daher bekannt [vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, S. 659 ff (1987)]. Sie erfolgt durch Emulsionspolymerisation von wenigstens eine olefinisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren in Gegenwart eines bevorzugt wasserlöslichen Polymerisationsinitiators sowie in Gegenwart von Emulgatoren und ggf. Schutzkolloiden und üblichen weiteren  
15 Zusatzstoffen. In der Regel erfolgt hierbei der Zusatz der Monomeren durch kontinuierlichen Zulauf. Als Initiator ist die Verwendung von Peroxodischwefelsäure und/oder deren Salzen in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, bevorzugt. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 20 bis 150 und bevorzugt 60 bis 120°C. Die Polymerisation findet  
20 ggf. unter Druck statt. Als Emulgatoren werden insbesondere anionische Emulgatoren allein oder im Gemisch mit nichtionischen Dispergiermitteln in einer Menge von insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-% der Gesamtmonomerenmenge eingesetzt.

25 Die erfindungsgemäße Nachbehandlung der wässrigen Polymerdispersion zur Verminderung der Restmonomerenmenge erfolgt insbesondere, nachdem die Gesamtmonomerenmenge in der radikalischen Emulsionspolymerisation zu mindestens 95 % und bevorzugt zu mindestens 98 bis 99 Gew.-% umgesetzt wurde.

30 Selbstverständlich ist es möglich, die für die Nachbehandlung vorgesehenen wässrigen Polymerdispersionen einem physikalischen Prozess (z.B. Inertgas- und/oder Wasserdampfstrippen) vorher, parallel oder nachher zuzuführen. Die erfindungsgemäß einzusetzenden radikalischen Redoxsysteme ermöglichen eine wirksame Verminderung der Menge an Restmonomer in relativ kurzer Zeit.



Die mit dem erfindungsgemäßen Redoxsystem nachbehandelten Dispersionen weisen in hervorragender Weise besonders niedrige Restmonomer- und Formaldehydgehalte auf. Daneben zeigen sie keine Neigung zur Vergilbung.

- 5 Daher sind die mit dem erfindungsgemäßen Redoxsystem nachbehandelten Dispersionen in besonderer Weise geeignet zur Herstellung von Beschichtungsmitteln (u.a. Farben, Lebensmittelbeschichtungen), Klebstoffen (Holz, Papier, Kunststofffolien) und bauchemischen Produkten sowie für die Veredlung von Textilien und Papier. Die erfindungsgemäßen Dispersionen können ebenfalls
- 10 vorteilhafterweise durch Sprühtrocknung in Pulver mit niedrigen VOC-Gehalten überführt werden, die in bauchemischen Produkten und Klebstoffen eingesetzt werden.

## 15 Beispiele

### Herstellung der Basisdispersion für Beispiel 1:

- In einem 10 l Glasrührkesselreaktor mit Ankerrührer, der mit Zulaufmöglichkeiten,
- 20 Rückflusskühler, Mantelheizung und -kühlung sowie Stickstoffanschluss versehen war, wurde eine Lösung von 400 g teilverseifter Polyvinylalkohol vom Hydrolysegrad 88 Mol-% (Polyvinylalkohol einer Viskosität der 4 %igen wässrigen Lösung von 18 mPa·s) in 3510 g entionisiertem Wasser hergestellt. Nach Zugabe von 5,5 g
- 25 Natriumacetat wasserfrei und von 3,5 g Entschäumungsmittel (<sup>®</sup>Agitan 280, Münzing-Chemie) und Spülen mit Stickstoff wurden während des Aufheizens 0,17 g <sup>®</sup>Rongalit in 12,8 g Wasser hinzugegeben. Bei einer Innentemperatur von 57°C wurden 350 g Vinylacetat einemulgiert. Die Innentemperatur wurde auf 60 °C angehoben und die Polymerisation nach Zugabe einer Lösung von 0,16 g tert-Butylhydroperoxid (70 %ig, <sup>®</sup>Trigonox AW 70, Akzo-Chemie) und 12,8 g Wasser
- 30 gestartet. Bei einer Innentemperatur von 67°C wurde mit der 3-stündigen linearen und gleichzeitigen Dosierung von 3650 g Vinylacetat, einer Initiatorlösung 1 aus 1,45 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig, <sup>®</sup>Trigonox AW 70, Akzo-Chemie) und 199 g Wasser und aus einer Initiatorlösung 2 aus 1,54 g <sup>®</sup>Rongalit C und 167 g Wasser

5 begonnen. Die Manteltemperatur wurde so gewählt, dass bei schwachem Rückfluss die Innentemperatur auf 80°C anstieg und während der gesamten Dosierzeit dort konstant blieb. Nach dem Ende der Dosierzeit wurde über eine Zeitdauer von 1 Stunde bei 80°C nachgeheizt. Die Dispersion wurde dann abgekühlt und für alle weiteren Versuche der Nachbehandlung eingesetzt. Der Feststoffgehalt betrug 52,5 % und die Viskosität 45 000 mPa·s (Brookfield, Spindel 6, 20 rpm, 23°C). Der Restmonomergehalt von Vinylacetat betrug 7300 ppm.

#### Durchführung der Nachbehandlung:

10

10 Zu 1000 g der Dispersion in einem 2 l Rundkolben wurden Oxidationsmittel a), Reduktionsmittel b) und ggf. Mohr'sche Salzlösung bei einer Temperatur von 60°C in Abständen von 10 min hinzugegeben. Nach Zugabe der letzten Komponente wurde über eine Zeitdauer von 45 min nachgeheizt und mit 1 ml einer 1 %igen

15 Methyletherhydrochinonlösung in Methanol abgestoppt. Die Ansätze wurden anschließend abgekühlt. Die Blindprobe V1i wurde derselben Heizfolge inklusive der Wasserverdünnung durch Redoxnachgaben aber ohne Redoxnachgaben unterworfen.

20 Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Beispiel 1 mit Vergleichsbeispielen:

Beispiel	Oxidationsmittel	Einwaage Ox.	Stoffmenge Ox.	Reduktionsmittel	Einwaage Red.	Stoffmengen der Reduktionsmittel	Mohrsches Salz
		g / 1000 g Disp.	mmol		g / 1000 g Disp.	Sulfonat mmol	gesamt g (immer 10 ppm) mmol
1	®Trigonox C <sup>1</sup>	1,00	5,15	®Brüggolite FF06	1,24	3,71	7,68
(erfindungs- gemäß)							in 1,6 g H <sub>2</sub> O
V1a	®Trigonox C	1,00	5,15	Glyoxylsäurebisulfite- addukt*2 Na-Salz <sup>2</sup>	1,54	7,697	0,01
V1b	®Trigonox C	1,00	5,15	Natriumsulfite	0,97	7,70	0,01
V1c	®Trigonox C	1,00	5,15	Glyoxylsäurebisulfite- addukt*2 Na-Salz + Natriumsulfite <sup>1</sup>	0,30 + 0,78	1,490	0,01
V1d	®Trigonox C	1,00	5,15	Natriumsulfite	0,97	7,70	0,01
V1e	®Trigonox AW 70 <sup>4</sup>	0,66	5,15	®Brüggolite FF06 <sup>3</sup>	1,24	3,71	0,01
V1f	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,58	5,15	®Brüggolite FF06	1,24	3,71	0,01
1b	®Trigonox C	1,00	5,15	®Brüggolite FF06	1,24	3,71	0
(erfindungs- gemäß)							
V1g	®Trigonox C	1,00	5,15	Ascorbinsäure	1,36	7,72	0,01
V1h	®Trigonox C	1,00	5,15	Ascorbinsäure	1,36	7,72	0
V1i	®Trigonox C	1,00	5,15	®Brüggolite C <sup>5</sup>	0,57	3,71	0,01
V1j	Ausgangs- dispersion						

## V = Vergleichsbeispiele

1     ®Trigonox C der Firma Akzo Nobel ist der Handelsname für tert.-  
Butylperbenzoat

2     Herstellung von Glyoxylsäurebisulfit-addukt\*2 Na-Salz: T. M. Olson, M. R.  
5     Hoffmann, J. Phys. Chem. 1988, 92, 4246-4253

3     ®Brüggolit FF06 der Firma Brüggemann ist der Handelsname für das  
technische Gemisch von 2-Hydroxy-2-sulfinatessigsäuredinatriumsalz in einer  
Menge von 50 bis 60 Gew.-%, Natriumsulfit in einer Menge von 30 bis  
35 Gew.-% und 2-Hydroxy-2-sulfonatessigsäuredinatriumsalz in einer Menge  
10    von 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

4     ®Trigonox AW 70 der Firma Akzo Nobel ist der Handelsname für tert.-  
Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser).

5     ®Brüggolit C der Firma Brüggemann ist der Handelsname für Na-  
formaldehydsulfoxylatdihydrat

Tabelle 1b: Ergebnisse der Nachbehandlung

Beispiel	Oxidationsmittel	Reduktionsmittel	Mohrsches Salz	Prüfung ppm Vinylacetat	Prüfung ppm Formaldehyd	Prüfung Vergilbung nach 3 Wochen	Viskosität mPa·s (Brookfield: Spindel: 6 / 20 rpm)	Viskositäts- abbau [%]
1 (erfindungs- gemäß)	®Triglorox C	®Brüggolite FF 06	ja	600	20	nein	33700	-0,15
V1a	®Triglorox C	Glyoxylsäurebisulfite-addukt*2 Na-Salz <sup>1</sup>	ja	7000	21	nein	33200	-1,63
V1b	®Triglorox C	Natriumsulfite	ja	7000	22	nein	32550	-3,56
V1c	®Triglorox C	Glyoxylsäurebisulfite-addukt*2 Na-Salz + Natriumsulfite	ja	7000	22	nein	32450	-3,85
V1d	®Triglorox C	Natriumsulfite	ja	7300	22	nein	30900	-8,44
V1e	®Triglorox AW 70	®Brüggolite FF 06	ja	1200	12	nein	29200	-13,5
V1f	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	®Brüggolite FF 06	ja	5400	13	nein	23150	-31,4
1b (erfindungs- gemäß)	®Triglorox C	®Brüggolite FF 06	nein	500	14	nein	34400	+1,93
V1g	®Triglorox C	Ascorbinsäure	ja	700	34	ja	18950	-43,9
V1h	®Triglorox C	Ascorbinsäure	nein	1100	40	ja	19750	-41,5
V1i	®Triglorox C	®Brüggolite C	ja	1200	59	nein	28000	-17,0
V1j	Mitgeführter Blindversuch ohne Redoxbehandlung			7000	40	nein	33750	Ref.

V = Vergleichsbeispiele

Diese Beispiele zeigen gegenüber den Vergleichsbeispielen (V1a-V1d), dass die nicht erfindungsgemäßen Nebenprodukte des ®Brüggolit FF06 (Glyoxylsäurebisulfitaddukt\*2 Na-Salz bzw. Natriumsulfit) für sich allein keinen nennenswerten Effekt zeigen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 1b zeigen keinen merklichen Viskositätsabfall gegenüber dem Blindversuch, der jedoch bei den Vergleichsversuchen V1e und insbesondere V1f bei Verwendung wasserlöslicher Oxidationsmittel auftritt.

- 10 Herkömmliche wasserlösliche Oxidationsmittel zeigen keinen besonderen Effekt (> 1000 ppm Restmonomergehalt) bzw. Ascorbinsäure als Reduktionsmittel führt zu einer deutlichen Vergilbung nach 3 Wochen.

#### Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel V2

- 15 Eine Dispersion auf Basis Vinylacetat/Ethylen mit einer Viskosität von 7000 mPa·s und einem Restvinylacetatgehalt von 5100 ppm wurde auf eine Temperatur von 60°C erwärmt. In der Nachbehandlung wurden 0,14 Gewichtsteile bezüglich Dispersion ®Trigonox C bzw. ®Trigonox AW 70 (70 %ig) (0,14 Gewichtsteile bezüglich Dispersion) unter Rühren hinzugegeben. Nach 10 Minuten erfolgte die
- 20 Zugabe von 0,17 Gewichtsteile ®Brüggolit FF06 als 5 %ige wässrige Lösung dosiert. Nach weiteren 10 Minuten wurde eine 0,004 Gewichtsteile einer 1 %igen wässrigen Mohr'sche Salzlösung hinzugegeben.

- 25 Tabelle 2: Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion vor und nach der erfindungsgemäßen Nachbehandlung (Beispiel 2) im Vergleich mit einem Hydroperoxid (®Trigonox AW 70, Vergleichsbeispiel V2).

	vor Nachbehandlung [ppm]	nach Nachbehandlung [ppm]	Viskositäts- änderung / %
Vinylacetat (Trig. C)	4700	70	-5 Bsp. 2
Vinylacetat (Trig. AW 70)	4700	810	-15 V2

## Beispiele 3, 3b und Vergleichsbeispiel V3

Zehn kg Vinylacetat/Ethylen-Dispersion mit einer Viskosität von 2500 mPa·s und einem Restvinylacetatgehalt von 2000 ppm wurden auf eine Temperatur von 60°C erwärmt. In der Nachbehandlung wurden 10 g <sup>®</sup>Trigonox C (0,10 Gewichtsteile bezüglich Dispersion), 1,40g <sup>®</sup>Trigonox 42S (tert. Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat) bzw. 14,3 g <sup>®</sup>Trigonox AW 70 (70 %ig) (0,10 Gewichtsteile bezüglich Dispersion) unter Rühren hinzugegeben. Nach 10 Minuten erfolgte die Zugabe von <sup>®</sup>Brüggolit FF06 (200 g) als 5 %ige wässrige Lösung (0,10 Gewichtsteile bezüglich Dispersion). Nach weiteren 10 Minuten wurde eine 1 %ige wässrige Mohr'sche Salzlösung (40 ml, 0,004 Gewichtsteile bezüglich Dispersion) und 45 g Wasser hinzugegeben.

Tabelle 3: Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion vor und nach den erfindungsgemäßen Nachbehandlungen 3, 3b im Vergleich mit einem Hydroperoxid (<sup>®</sup>Trigonox AW 70, Vergleichsbeispiel V3).

	vor Nachbehandlung	nach Nachbehandlung	Viskositäts- änderung / %
	[ppm]	[ppm]	
Vinylacetat (Trig. C)	2000	85 Beispiel 3	- 7,7
Vinylacetat (Trig. 42 S)	2000	41 Beispiel 3b	- 3,2
Vinylacetat (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	2000	900 Vergleichsbeispiel V3	- 25

## Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel V4

10 kg Vinylacetat/Acrylat/VeoVa10-Dispersion mit einer Viskosität von 200 mPa·s und einem Restvinylacetatgehalt von 600 ppm wurden auf eine Temperatur von 60°C erwärmt. In der Nachbehandlung wurden 17,1 g <sup>®</sup>Trigonox C (0,17 Gewichtsteile bzgl. Dispersion) bzw. 24,4 g <sup>®</sup>Trigonox AW 70 (70 %ig) (0,17 Gewichtsteile bzgl. Dispersion) unter Rühren hinzugegeben. Nach 10 Minuten erfolgte die Zugabe von <sup>®</sup>Brüggolit FF06 (342 g) als 5 %ige wässrige Lösung

(0,17 Gewichtsteile bzgl. Dispersion). Nach weiteren 10 Minuten wurde eine 1 %ige wässrige Mohr'sche Salzlösung (40 ml, 0,004 Gewichtsteile bzgl. Dispersion) und 49 g Wasser hinzugegeben.

- 5 Tabelle 4: Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion vor und nach der erfindungsgemäßen Nachbehandlung (Beispiel 4) im Vergleich mit einem Hydroperoxid (<sup>®</sup>Trigonox AW 70, Vergleichsbeispiel V4). Die Restgehalte für <sup>®</sup>VeoVA10 und das Acrylat waren in beiden Fällen < 10 ppm.

	vor	nach	nach 7 Tagen
	Nachbehandlung	Nachbehandlung	
	[ppm]	[ppm]	[ppm]
Vinylacetat (Trig. C)	600	30	< 10 Bsp. 4
Vinylacetat (Trig. AW 70)	600	80	80 V4

10

#### Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel V5

- 15 10 kg Vinylacetat/Acrylat/<sup>®</sup>VeoVa-Dispersion mit einer Viskosität von 200 mPa·s und einem Restvinylacetatgehalt von 600 ppm wurden auf eine Temperatur von 60°C erwärmt. In der Nachbehandlung wurden 34,2 g einer 50 %igen Emulsion von <sup>®</sup>Trigonox 21 S (tert. Butyl-2-Ethylhexanoat, 0,17 Gewichtsteile bzgl. Dispersion), hergestellt aus 17,1 g <sup>®</sup>Trigonox 21S, 0,50g <sup>®</sup>Hostapal BV (tri-tert.-Butylphenol-EO-Sulfat, Handelsname der Clariant GmbH) und 16,6 g Wasser bzw. 24,4 g <sup>®</sup>Trigonox
- 20 AW 70 (70 %ig) (0,17 Gewichtsteile bzgl. Dispersion) unter Rühren hinzugegeben. Nach 10 Minuten erfolgte die Zugabe von <sup>®</sup>Brüggolit FF06 (342 g) (0,17 Gewichtsteile bzgl. Dispersion) als 5 %ige wässrige Lösung. Nach weiteren 10 Minuten wurde eine 1 %ige wässrige Mohr'sche Salzlösung (40 ml, 0,004 Gewichtsteile bzgl. Dispersion) und 49 g Wasser hinzugegeben.

25

Tabelle 5: Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion vor und nach der erfindungsgemäßen Nachbehandlung (Beispiel 5) im Vergleich mit einem Hydroperoxid (<sup>®</sup>Trigonox AW 70, Vergleichsbeispiel V5).



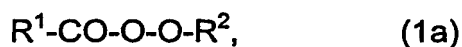
	vor Nachbehandlung	nach Nachbehandlung	nach 7 Tagen
	[ppm]	[ppm]	[ppm]
Vinylacetat (Trig. 21 S in Emulsion)	600	20	< 10 Bsp. 5
Vinylacetat (Trig. AW 70)	600	80	80 V5

In allen Beispielen wurde die Nachbehandlung nach Beendigung des Versuches (Gesamtzeit ab der ersten Zugabe des Oxidationsmittels betrug 65 min) mit einem Radikalfänger (100 ml einer 1 %igen Hydrochinonmonomethylether in Methanol) gestoppt.

1. Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch chemische Nachbehandlung, dadurch gekennzeichnet,  
 5 dass man die Nachbehandlung in der wässrigen Polymerdispersion unter Zugabe eines Redoxsystems durchführt, das

a) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Monomeren mindestens eines  
 10 Oxidationsmittels auf Basis eines organischen Peroxides aus der Klasse der

a1) Perester mit der allgemeinen chemischen Formel



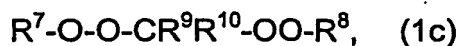
15 in der  $R^1, R^2 = \text{Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, } R^3CO, R^3OCO$  mit  $R^3 = \text{Alkyl, Aralkyl, Aryl}$  und deren substituierte Varianten bedeuten und/oder

a2) Percarbonate mit der allgemeinen chemischen Formel



in der  $R^4, R^5 = \text{Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, } R^6CO, R^6OCO$  mit  $R^6 = \text{Alkyl, Aralkyl, Aryl}$  und deren substituierte Varianten bedeuten, wobei die Reste  $R^4, R^5, R^6$  wiederum selbst Percarbonate enthalten können, und/oder

25 a3) Perketale mit der allgemeinen chemischen Formel



30 in der  $R^9, R^{10} = \text{H oder Alkyl}$  und  $R^7, R^8 = \text{Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, } R^{11}CO, R^{11}OCO$  mit  $R^{11} = \text{Alkyl, Aralkyl, Aryl}$  und deren substituierte Varianten bedeuten,

wobei für alle Peroxidkomponenten a1), a2), a3) gilt:

Alkyl steht für gradkettige oder verzweigte Alkylgruppen, die vorzugsweise 1 bis 22, insbesondere 1 bis 18, C-Atome aufweisen und deren substituierte Derivate, wobei das auch für die Alkylgruppen in O-Alkyl gilt;

Cycloalkyl steht insbesondere für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl und deren substituierte Derivate;

- 5 Aryl (auch in Aralkyl) steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl und deren substituierte Derivate;

sowie

- 10 b) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Monomeren mindestens eines Reduktionsmittels aus der Gruppe der Sulfinsäuren oder deren Salzen mit der Struktur



mit M = H, NH<sub>4</sub>, ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen Ia, II a, II b, IV a oder VIII b des Periodensystems,

mit R<sup>12</sup> = OH, NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup> mit R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> = H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,

- 20 mit R<sup>13</sup> = H, Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe, wobei diese Gruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, OH, O-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen und CF<sub>3</sub>,

- mit R<sup>14</sup> = COOM, SO<sub>3</sub>M, COR<sup>15</sup>, CONR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, COOR<sup>15</sup>, wobei M, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen oder, wenn R<sup>13</sup> für Aryl steht, dieses  
25 gegebenenfalls wie oben angegeben substituiert sein kann, R<sup>14</sup> auch für H steht, und die Salze davon,

enthält.

- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Redoxsystem zusätzlich gegebenenfalls noch katalytische Mengen eines mehrwertigen Metallions enthält, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Perester eingesetzt werden wie t-Butylperbenzoat; t-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat und t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, bevorzugt t-Butylperbenzoat.

5

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Percarbonate eingesetzt werden wie 1-(2-Ethylhexanoylperoxy)-1,3-dimethylbutylperoxypivalat, Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, t-Amylperoxy 2-ethylhexylcarbonat, t-Butylperoxy-isopropyl-carbonat, t-Butylperoxy 2-ethylhexylcarbonat.

10

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Perketale eingesetzt werden wie 1,1-Di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,2-Di(4,4-di(tert-butylperoxy)cyclohexyl)propan, 1,1-Di(tert-butylperoxy)cyclohexan, 2,2-Di(tert-butylperoxy)butan, 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan.

15

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel 2-Hydroxyphenyl-hydroxymethyl-sulfinsäure oder deren Natriumsalz, 4-Methoxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure oder deren Natriumsalz, 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure oder deren Dinatrium- oder Zinksalz oder 2-Hydroxy-2-Sulfinatopropionsäure oder deren Dinatriumsalz eingesetzt werden, vorzugsweise das Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure.

20

25

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an zugesetztem Oxidationsmittel im Bereich von 0,02 bis 3 Gew.-% liegt, bevorzugt von 0,02 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren, und dass die Menge an zugesetztem Reduktionsmittel im Bereich von 0,02 bis 3 Gew.-% liegt, bevorzugt von 0,02 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren.

30

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel aus einer Mischung aus 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäuredinatriumsalz in einer Menge im Bereich von 50 bis 60 Gew.-%, Natriumsulfit in einer Menge im Bereich von 30 bis 35 Gew.-% und 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäuredinatriumsalz in einer Menge im Bereich von 10 bis 15 Gew.-% besteht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Oxidationsmittel und das Reduktionsmittel als Komponenten zur Nachbehandlung der Polymerdispersion nacheinander in separaten Zuläufen zuführt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente dosiert zugeführt wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Komponenten portionsweise zugeführt wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst das Oxidationsmittel und danach das Reduktionsmittel zugeführt wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel dosiert zugeführt wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallionen zur Nachbehandlung der Polymerdispersion nach dem Oxidations- und dem Reduktionsmittel zusetzt.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallionen zur Nachbehandlung nach dem Oxidationsmittel und zusammen mit dem Reduktionsmittel zusetzt.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man als mehrwertige Metallionen Eisenionen einsetzt.

5 17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur während der Nachbehandlung im Bereich von 20 bis 100°C liegt, vorzugsweise von 25 bis 90°C, besonders bevorzugt von 30 bis 85°C.

10 18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man die Nachbehandlung unter einem Druck im Bereich von  $\leq 1$  MPa durchführt.

15 19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass man die Nachbehandlung bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 9 durchführt.

20 20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es an einer Polymerdispersion mit einer Viskosität im Bereich von größer/gleich 100 mPa·s durchgeführt wird, bevorzugt von größer/gleich 1000 mPa·s, besonders bevorzugt von größer/gleich 2000 mPa·s, insbesondere von größer/gleich 5000 mPa·s.

25 21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass es an einer Polymerdispersion durchgeführt wird, die als polymerisierbare Monomere Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinylaurat, Vinylstearat und Versatricsäurevinylester enthält, vorzugsweise Vinylacetat.

30 22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass es an einer Polymerdispersion durchgeführt wird, die als polymerisierbare Monomere Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere

Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -isobutyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder

5 Maleinsäure-di-n-butylester oder Nitrile  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril enthält.

23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass es an einer Polymerdispersion durchgeführt wird, die als

10 polymerisierbare Monomere aromatische oder aliphatische  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte, gegebenenfalls halogen-substituierte Kohlenwasserstoffe wie Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol enthält, wobei Ethen und Styrol bevorzugt sind.

24. Verwendung einer Polymerdispersion, die mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19 nachbehandelt ist und die eine verminderte Menge an Restmonomer enthält zum Herstellen von Klebstoffen für Holz, Papier oder Kunststoff, zum Herstellen von Beschichtungsmitteln wie Anstrichfarben oder Lebensmittelbeschichtungen, zum Herstellen von Pulver oder von bauchemischen

15

20 Produkten oder für die Veredelung von Textilien oder Papier.

## Verfahren zum Herstellen von wässrigen Polymerdispersionen mit sehr niedrigen Restmonomergehalten und deren Verwendung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch chemische Nachbehandlung. Dabei führt man die Nachbehandlung in der wässrigen Polymerdispersion unter Zugabe eines Redoxsystems durch, das a) 0,005 bis 5 Gew.-% eines Oxidationsmittels enthält, das ein organisches Peroxid enthält, und b) 0,005 bis 5 Gew.-% eines Reduktionsmittels, das Sulfinsäuren oder deren Salze enthält. Zusätzlich kann das Redoxsystem gegebenenfalls noch katalytische Mengen eines mehrwertigen Metallions enthalten, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann. Die Nachbehandlung kann bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C und bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 9 durchgeführt werden. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer erfindungsgemäß nachbehandelten Polymerdispersion für das Herstellen von Klebstoffen, Beschichtungen, Pulvern, bauchemischen Produkten oder für die Veredelung von Textilien oder Papier.

10

15